

## SOLVENT FOR EFFLORESCENCE AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP10212180

Publication date: 1998-08-11

Inventor(s): KIYONO RYUTARO

Applicant(s): KIYONO RYUTARO

Requested Patent:  JP10212180

Application Number: JP19970049546 19970127

Priority Number(s):

IPC Classification: C04B41/72; B08B3/08; C07C229/16; C11D7/50

EC Classification:

Equivalents: JP3182650B2

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To rapidly dissolve and remove efflorescence essentially comprising calcium carbonate produced on the surface of an alkali concrete product such as mortar in the presence of alkali without damaging the base of the product.

**SOLUTION:** This solvent for efflorescence is produced in the following processes. Ammonia gas or a water-soluble alkali soln. containing ammonia is added to water in which ethylenediamine tetraacetic acid is dissolved till the whole soln. changes into alkali. Then another water-soluble alkali soln. which is prepared by dissolving ammonium borate or by dissolving boric acid till the water becomes acid and then introducing ammonia gas or water-soluble alkali soln. containing ammonia into the water till the soln. becomes alkali is added to the mixed soln. above described. Further, cyclodextrin or di- or mono-saccharide sugar is added as an accelerator in order to dissolve calcium carbonate which is the main component of the efflorescence in ammonium borate. Moreover, potassium hydroxide is added in order to dissolve &alpha;-quartz which is one component of the efflorescence. The obtd. solvent is applied on an area where efflorescence is produced, and then naturally or forcedly dried.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-212180

(43)公開日 平成10年(1998)8月11日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 4 B 41/72  
B 0 8 B 3/08  
C 0 7 C 229/16  
C 1 1 D 7/50

識別記号

F I  
C 0 4 B 41/72  
B 0 8 B 3/08  
C 0 7 C 229/16  
C 1 1 D 7/50

Z

審査請求 有 請求項の数2 書面 (全14頁)

(21)出願番号 特願平9-49546

(22)出願日 平成9年(1997)1月27日

(71)出願人 597014970  
清野 竜太郎  
神奈川県横浜市磯子区洋光台五丁目6番27  
-202号  
(72)発明者 清野 竜太郎  
北海道苫小牧市新中野町2丁目18番2号  
共栄マンション7号

(54)【発明の名称】 エフロレッセンス溶剤およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】モルタルなどのアルカリ性のコンクリート製品等の表面に発生した、炭酸カルシウムを主成分とするエフロレッセンスをアルカリ性の下で、かつ製品等の素地を傷めないで迅速に溶解除去する。

【解決手段】EDTA等を水に溶かしてこれをアルカリ化し、次にホウ酸アンモニウムなどとこれらによる溶解速度促進剤としてシクロデキストリンまたは二糖類以下の单糖分子をもつ糖を加え、更に水溶液全体で苛性アルカリが5%以下となるように水酸化カリウムを添加するか、またはケイ酸のアルカリ金属塩若しくはアミン類を加えたものを本発明品であるエフロレッセンス溶剤として使用する。本発明品は、エフロレッセンス発生箇所に塗布などをして使用し、自然乾燥または強制乾燥させる。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンジアミン四酢酸を溶かした水に、アンモニアガス、又はアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を水溶液全体がアルカリ性を呈するまで添加した混合溶液に、ホウ酸アンモニウムを溶解するか、ホウ酸を酸性を呈するまで溶解して再び水溶液全体がアルカリ性を呈するまでアンモニアガス、又はアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、かつホウ酸アンモニウムによるエフロレッセンスの主成分炭酸カルシウムの溶解速度促進剤としてシクロデキストリンまたは二糖類以下の糖を添加し、更にエフロレッセンス成分の一つである $\alpha$ -石英を溶解する目的で、水酸化カリウムを含有させたエフロレッセンス溶剤。

【請求項2】前記、請求項1記載の、エフロレッセンス溶剤を500cm<sup>3</sup>作るにあたり、水400cm<sup>3</sup>程度に、エチレンジアミン四酢酸を0gを超えて飽和以下の量を溶解し、これにアンモニアガス、又はアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を水溶液全体がアルカリ性を呈するまで添加し、次にホウ酸アンモニウムを0gを超えて飽和以下の量を溶解するか、或いはホウ酸を0gを超えて飽和以下の量を溶解してホウ酸により酸性化した水溶液全体を再びアルカリ性を呈するようになるまでアンモニアガス、又はアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、かつシクロデキストリンまたは二糖類以下の糖を0g以上飽和以下の量を溶かし、更に水酸化カリウムを水溶液全体に対し、5%以下となるように溶解する前記、請求項1記載の、エフロレッセンス溶剤の製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンクリートまたはモルタル等のアルカリ性セメント製品製造、土木工事、建設工事、内外壁等補修作業、美装並びに内外装工事、或いは、内外壁洗浄作業において、それらの製品等の表面に発生したエフロレッセンス（白華、ぶち、はなたれ、とも呼ぶ）を溶解して、除去する際に使用するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】これまで、コンクリートやモルタル等のセメント製品等の表面に発生したエフロレッセンスは、少なくとも酸性を呈する液体、溶液、若しくは気体を用いて溶解除去する方法と、紙やすり、グラインダー等による物理的除去作業方法の二通りの除去方法があった。また、各種混和剤（材）の混入や表面処理剤の塗布により、エフロレッセンスの発生を未然に防止するという方法もあった。

【0003】しかし、少なくとも酸性を呈する物質やそれらを含有した酸性溶液では、明らかに中和反応を起こしてアルカリ性物質であるセメント製品を侵食することは、小学校高学年でも知り得る自然原理である。更に述

べると、酸性を呈する物質やそれらを含有した酸性溶液では、炭酸カルシウムを主成分としたエフロレッセンスとアルカリ性物質であるセメント製品とを比較した場合、溶かす必要のあるエフロレッセンスよりもむしろ、セメント製品の方を強く侵すという既成事実があることをあらかじめ念頭に置いておく必要がある。これは、炭酸カルシウムが水に対し難溶であるため、それ単独の液性としては中性を示し、これが大方の主成分であるから、酸性品としては、自己とより反応しやすい物質を多く含んだ方と強く反応を起こす傾向にあるからである。つまり、当然に酸性のものは、中性を示すものよりもどちらかというと逆性の差がはっきりしているアルカリ性のものとよく反応するという訳である。

【0004】特許出願公開番号：特開平8-81289の「エフロレッセンス固定体の溶解除去方法」では、酸性を呈する混合溶液（75%リン酸水溶液が主成分）を処理剤として採用している。これまでのところ、酸であってもアルカリ性のセメント製品等に対して例外的に限りなく無害に近い酸もあることをここに併記しておく。シュウ酸はその例外的な酸ではあるが、そのカルシウム塩は水に対し難溶であるので、これらは製品等の表面に残留固定し、エフロレッセンスの主成分である炭酸カルシウムと同じような作業が新たに重ねて必要となってしまう。したがってシュウ酸は前記の理由からエフロレッセンスの溶剤としては不適ということになる。この段落についての参考文献は、技報堂出版株式会社発行のコンクリート構造物の耐久性シリーズ、化学的腐食、著者は水上国男、1988年8月15日1版2刷刊の21ページ、表-2. 13である。

【0005】また、物理的除去作業方法では、エフロレッセンス溶剤を利用した化学的除去方法よりも肉体的疲労を与えることがしばしばで、紙やすりによる場合には思いのほか労力を費やし、グラインダーによる場合には、凹凸の激しいコンクリートやモルタル面ではかえって誤って素地の一部を削り取ってしまうということにもつながり兼ねないというのが実情であった。

【0006】出願発明にもある、エフロレッセンスの発生防止方法としては、次のパターンに分類できる。

(1) まだ固まらないコンクリートやモルタルの練り混ぜ前並びに練り混ぜ中に各種混和剤（材）（アクリル酸やステアリン酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩等の撹拌剤、マレイン酸やアミノポリカルボン酸などの不活性塩を水和過程でつくらせて毛細管を充填する方法にもつていく薬剤、防水膜や塗膜を養生中に形成するようなアクリル酸樹脂、シリコン樹脂やエチルセルロースなどの有機合成化合物、キレート試薬等）をあらかじめ混入しておく方法、(2) 脱型後のコンクリートまたはモルタル、石膏、タイル、石材等の表面に防水膜や塗膜をつくるような薬剤として、有機化合物（合成樹脂も含む）や無機化合物を塗布浸透させる方法。しかし、

これらは構造体のさらに内部でアルカリ骨材反応等のような劣化反応が発生し、その影響が徐々に拡大するような場合や、また流水や二酸化炭素をはじめその他の有害成分が侵入しやすいような状況が防止を施した周辺に起こっていた場合にはそれらの効果は期待できないという現状にある。この段落についての参考文献は、森北出版株式会社発行のコンクリート構造物の耐久性診断シリーズ4、コンクリートの組織構造の診断、著者は鈴木一孝、野尻陽一、および松岡康訓、1993年9月30日第1版第1刷刊の216ページ、上から14~25行目である。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】よって、従来の発明では、酸性のエフロレッセンス溶剤を利用してすることで、アルカリ性のセメント製品等の素地を容易に傷めることのみにとどまらず、その製品等が固有に有する強度、耐塩害性、耐候性、耐凍結融解性等の諸性質をも著しく消失または、減退させる最大の要因となってきたという問題点があった。また、セメント製品等を激しく侵すフッ化水素を含有した酸性のエフロレッセンス溶剤を用いていないという点で、エフロレッセンスの一成分 $\alpha$ -石英を十分に溶解しきれていないために、エフロレッセンスという名のセメント製品等の表面に、発生した白い流れ模様を完全に除去しきれていなかったという問題点も同時にあった。

【0008】また、紙やすりやグラインダー等によるエフロレッセンスの物理的除去作業では、エフロレッセンスが蜘蛛の巣のようにセメント製品等の表面に四方八方に発生したような場合には、大変な労力の消費による人材雇用側の従業員に対する待遇面での苦悩や、かえって製品表面に砂目地を露出させてしまい、本来エフロレッセンスを除去する最大の目的である外観の復元を著しく損なうという問題点もあった。

【0009】更には、エフロレッセンスの発生防止方法を利用した場合でも、問題のエフロレッセンスは時として防ぎきれずにセメント製品等の表面に発生してくることもしばしばであるという問題点があった。

【0010】したがって、本発明の目的は、第一に、セメント製品等と同じか或いはそれよりも弱いアルカリ性を有すること、セメント製品等の素地を傷めることなく、また製品等が固有に有する強度、耐塩害性、耐候性、耐凍結融解性等の諸性質を消失若しくは減退させることのないエフロレッセンス溶剤を提供すること、第二に、フッ化水素を含有しない酸では溶解することができなかつた、エフロレッセンスの一成分 $\alpha$ -石英を溶解することのできる、水酸化カリウムを含んだエフロレッセンス溶剤を提供すること、第三に、アルカリ性のエフロレッセンス溶剤による化学的除去方法に委ねることで、作業員の労力の低減化、強引な摩擦を与えることなく溶剤自体では砂目地を露出させることのない

外観復元の忠実性を提供すること、第四に、エフロレッセンスの発生防止方法を利用した場合でも防ぎきれずにセメント製品等の表面にしばしば発生してくるエフロレッセンスを、防止剤との間での副反応を何ら生じることなく完全に溶解できる能力を発揮するエフロレッセンス溶剤を提供するということにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】特に、アルカリ性のセメント製品の表面に発生したエフロレッセンスは、酸のように製品の素地を傷めてしまうことがないように、酸性を示すエチレンジアミン四酢酸とホウ酸をアンモニア成分でアルカリ性化し、また、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）には寄与しないが、ホウ酸アンモニウム又はホウ酸をアンモニアによりアルカリ性化したものには、これらによるエフロレッセンスの主成分の炭酸カルシウムを溶解する速度を促進させる助剤として、シクロデキストリンまたは二糖類以下の糖を添加し、以上の混合溶液に、エフロレッセンス中に比較的多く含有している $\alpha$ -石英を溶解するために、水酸化カリウムを4~5%を上限として添加したアルカリ性溶液をハケ、ウエス等で塗布（または噴霧器等で散布、吹き付け）することにより、即時または5分間放置の結果、吸収溶解される。その後、ウエス等の布地でこれを軽く拭き取るか、或いは、もっと労力を軽減するものとして、モップ等で拭き取ってもよい。更なる速乾を要求するならば、低級アルコールを散布し、放置して自然乾燥させる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、酸性溶液以外の物質で、エフロレッセンスを溶解することと、従来までのようないく、アルカリ性のセメント製品等の表面素地を傷めてしまうことがないように配慮している。このため、本発明品はアルカリ性水溶液となっている。エチレンジアミン四酢酸とホウ酸は酸性物質であるので、先ず前者を水に溶かし、この溶液がアルカリ性を呈するまでアンモニアガス又はアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、次に後者を溶解させ、同様に溶液全体がアルカリ性を示すようになるまでアンモニアガス又はアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加える。なお、ホウ酸については、アルカリ性物質としてアンモニア分を添加することなく、ホウ酸アンモニウムを代用してもよい。そして、これらにホウ酸をアンモニア成分でアルカリ性化したもの又はホウ酸アンモニウムがエフロレッセンスの主成分の炭酸カルシウムを溶解する役割をする場合の溶解速度促進剤として、シクロデキストリンまたは二糖類以下の糖を添加し、以上の混合溶液に更に、エフロレッセンス中に比較的多く含有している $\alpha$ -石英を溶解するために、水酸化カリウムを4~5%を上限として添加したアルカリ性溶液を用いる。ここで、 $\alpha$ -石英を溶解する目的で加える水酸化カリウムの含有濃度を4~5%でもって上限としているのは、第一に、5

%以下であれば毒物及び劇薬取締法における医薬用外薬物の対象外として扱えるという点に配慮しているということ、第二に、10%以下であれば、含有する水酸化カリウムによって製品等の素地を傷めることがないということに配慮していることにあるからである。こうして製造したエフロレッセンス溶剤は噴霧器等の容器に移し、エフロレッセンスの発生したセメント製品等の表面全体にまんべんなく散布して、製品等が大きいものであるときには、モップ等で強めに拭き取り、比較的小範囲の発生であれば、ウエスで軽く拭き取る。更に速乾を必要とするならば、メタノールのような安価な低級アルコールで製品等の表面全体を濡らして自然乾燥させればよい。

#### 【0013】

【実施例】本発明のエフロレッセンス溶剤を500cm<sup>3</sup>作るにあたり、水400cm<sup>3</sup>に、99.5%エチレンジアミン四酢酸を36.5g溶解し、これに、10%アンモニア水を6cm<sup>3</sup>添加し、次に99.5%ホウ酸を26g溶解し、再び10%アンモニア水を2cm<sup>3</sup>加え、かつスクロースすなわち砂糖を47g溶かしたものに、更に85%水酸化カリウムを23.5g溶解した。前記エフロレッセンス溶剤を、北海道の日高自動車道のバイパス躯体部の壁面に発生したエフロレッセンスに対して実験を実施、本発明のエフロレッセンス溶剤をウエスに染み込ませ、発生部分を軽く拭き取り、自然乾燥させた後、コンクリート表面に砂目地を露出することなく、確実にエフロレッセンスを溶解除去できたことを目視により確認した。

#### 【0014】

【発明の効果】エフロレッセンスの成分は、①炭酸カルシウム、②硫酸ナトリウム、③炭酸ナトリウム、④α-石英、の4種類の無機化合物から構成されている。このうち、②および③については水溶液であれば、酸性・アルカリ性を問わず容易に溶解する成分である。したがって、本発明が最も主力を注いでいるのは、残りの①炭酸カルシウムと④α-石英をも余すことなく、より早く、より多くの量をすべて完全溶解する性質を確保している点にある。①の炭酸カルシウムは、これまで水に対しては難溶であり、酸には化学反応を起こして化学溶解しやすく、塩基においては融解苛性アルカリという非水溶媒やキレート剤含有以外には溶解するものとしては考えられなかった。本発明の構成成分であるエチレンジアミン四酢酸(EDTA)もキレート剤の一種ではあるが、これをアンモニア性アルカリ水溶液単独或いは、これに4~5%の水酸化カリウムを添加したものでは製品等のエ

フロレッセンスは十分には溶解しきれないという問題点があり、そこで工夫を凝らしたのは、ホウ酸アンモニウムがアルカリ性水溶液の状態にあっても①の炭酸カルシウムを溶解する能力が明らかに水よりも優れていることを発見し、これを更に執拗に着目追究した結果、シクロデキストリンや二糖類以下の糖を添加することでホウ酸アンモニウムによる炭酸カルシウムの溶解速度を飛躍的に促進できることが分かり、これらをエチレンジアミン四酢酸のアンモニア性アルカリ水溶液に加え、また、④のα-石英を溶解する目的で4~5%の水酸化カリウムを更に添加することで、製品等のエフロレッセンスを完全に溶解する本発明品を構成している。本発明品は、アルカリ性のセメントの主成分である酸化カルシウムに対しては、水だけが反応して、水和生成物でもある水酸化カルシウムとなり、これは溶解しにくい。エフロレッセンスでは、この水酸化カルシウムの状態で②~④の化合物と共にコンクリートの内部から滲み出てくるが、結果として、水酸化カルシウムは空気中の二酸化炭素と完全に反応してしまい、炭酸カルシウムという形だけでエフロレッセンスを構成し続ける、ということになる。このことからコンクリートの素地(水酸化カルシウム、および未反応の酸化カルシウムが主成分)を傷めずに、炭酸カルシウムという形になって初めて溶解する本発明品は、素地を自然原理に基づき必ず傷めることが明らかな酸性溶液では成し得なかつた進歩と成果を獲得できたといえる。

【0015】したがって、本発明により得られた効果は、第一に、セメント製品と同じか或いはそれよりも弱いアルカリ性を有することで、セメント製品等の素地を傷めることなく、また製品等が固有に有する強度、耐塩害性、耐候性、耐凍結融解性等の諸性質を消失若しくは減退させることがないということ、第二に、フッ化水素を含有しない酸では溶解することができなかつた、エフロレッセンスの一成分α-石英をも溶解することができるということ、第三に、本発明品による化学的除去方法に委ねることで、作業員の労力を低減でき、強引な摩擦を与えなければ溶剤自体では砂目地を露出させることのない外観復元の忠実性があるということ、第四に、エフロレッセンスの発生防止方法を利用した場合でも防ぎきれずにセメント製品等の表面にしばしば発生してくるエフロレッセンスを、防止剤との間での副反応を何ら生じることなく完全に溶解できる能力を発揮することができること、である。

## 【手続補正書】

【提出日】平成9年3月4日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンジアミン四酢酸を溶かした水に、アンモニアガス、液体アンモニア、またはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を水溶液全体がアルカリ性を呈するまで添加した混合溶液に、ホウ酸アンモニウムを溶解するか、ホウ酸を酸性を呈するまで溶解して再び水溶液全体がアルカリ性を呈するまでアンモニアガス、液体アンモニア、または、アンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、かつホウ酸アンモニウムによるエフロレッセンスの主成分炭酸カルシウムの溶解速度促進剤としてシクロデキストリンまたはスクロース、フルクトース、ラクトースといった二糖類以下の糖を添加し、更にエフロレッセンス成分の一つである $\alpha$ -石英を溶解する目的で、水酸化カリウムを含有させたエフロレッセンス溶剤。

【請求項2】前記、請求項1記載の、エフロレッセンス溶剤を500cm<sup>3</sup>作るにあたり、水400cm<sup>3</sup>程度に、エチレンジアミン四酢酸を0gを超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶解し、これにアンモニアガス、液体アンモニア、またはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を水溶液全体がアルカリ性を呈するまで添加した混合溶液に、ホウ酸アンモニウムを0gを超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶解するか、或いはホウ酸を0gを超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶解してホウ酸により酸性化した水溶液全体を再びアルカリ性を呈するようになるまでアンモニアガス、液体アンモニア、またはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、かつシクロデキストリンまたはスクロース、フルクトース、ラクトースといった二糖類以下の糖を0g以上溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶かし、更に水酸化カリウムを水溶液全体に対し、5%以下となるように溶解する前記、請求項1記載の、エフロレッセンス溶剤の製造方法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0002】

【従来の技術】これまで、コンクリートやモルタル等のセメント製品等の表面に発生したエフロレッセンスは、

少なくとも酸性を呈する固体、液体、溶液、若しくは気体を用いて溶解除去する方法と、紙やすり、グラインダー等による物理的除去作業方法の二通りの除去方法があった。また、各種混和剤(材)の混入や表面処理剤の塗布により、エフロレッセンスの発生を未然に防止するという方法もあった。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、酸性溶液以外の物質で、エフロレッセンスを溶解することと、従来までのよう、アルカリ性のセメント製品等の表面素地を傷めてしまうことがないように配慮している。このため、本発明品はアルカリ性水溶液となっている。エチレンジアミン四酢酸とホウ酸は酸性物質であるので、先ず前者を水に溶かし、この溶液がアルカリ性を呈するまでアンモニアガス、液体アンモニア、またはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、次に後者を溶解させ、同様に溶液全体がアルカリ性を示すようになるまでアンモニアガス、液体アンモニア、またはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加える。なお、ホウ酸については、アルカリ性物質としてアンモニア分を添加することなく、ホウ酸アンモニウムを代用してもよい。そして、これらにホウ酸をアンモニア成分でアルカリ性化したものまたはホウ酸アンモニウムがエフロレッセンスの主成分の炭酸カルシウムを溶解する役割をする場合の溶解速度促進剤として、シクロデキストリンまたは二糖類以下の糖を添加し、以上の混合溶液に更に、エフロレッセンス中に比較的多く含有している $\alpha$ -石英を溶解するために、水酸化カリウムを4~5%を上限として添加したアルカリ性溶液を用いる。ここで、 $\alpha$ -石英を溶解する目的で加える水酸化カリウムの含有濃度を4~5%でもって上限としているのは、第一に、5%以下であれば毒物及び劇物取締法における医薬用外劇物の対象外として扱えるという点に配慮しているということ、第二に、10%以下であれば、含有する水酸化カリウムによって製品等の素地を傷めることがないということに配慮していることにあるからである。こうして製造したエフロレッセンス溶剤は噴霧器等の容器に移し、エフロレッセンスの発生したセメント製品等の表面全体にまんべんなく散布して、製品等が大きいものであるときには、モップ等で強めに拭き取り、比較的小範囲の発生であれば、ウエスで軽く拭き取る。更に速乾を必要とするならば、メタノールのような安価な低級アルコールで製品等の表面全体を濡らして自然乾燥させればよい。

## 【手続補正書】

【提出日】平成9年3月14日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレンジアミン四酢酸を溶かした水に、アンモニアガス、液体アンモニア、またはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を水溶液全体がアルカリ性を呈するまで添加した混合溶液に、ホウ酸アンモニウムを溶解するか、ホウ酸を酸性を呈するまで溶解して再び水溶液全体がアルカリ性を呈するまでアンモニアガス、液体アンモニア、または、アンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、かつホウ酸アンモニウムによるエフロレッセンスの主成分炭酸カルシウムの溶解速度促進剤としてシクロデキストリンまたはスクロース、フルクトース、ラクトースといった二糖類以下の糖を添加し、更にエフロレッセンス成分の一つである $\alpha$ -石英を溶解する目的で、水酸化カリウムを含有させたエフロレッセンス溶剤。

【請求項2】前記、請求項1記載の、エフロレッセンス溶剤を $500\text{ cm}^3$ 作るにあたり、水 $400\text{ cm}^3$ 程度に、エチレンジアミン四酢酸を $0\text{ g}$ を超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいざれかの量を溶解し、これにアンモニアガス、液体アンモニア、またはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を水溶液全体がアルカリ性を呈するまで添加した混合溶液に、ホウ酸アンモニウムを $0\text{ g}$ を超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいざれかの量を溶解するか、或いはホウ酸を $0\text{ g}$ を超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいざれかの量を溶解してホウ酸により酸性化した水溶液全体を再びアルカリ性を呈するようになるまでアンモニアガス、液体アンモニア、またはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、かつシクロデキストリンまたはスクロース、フルクトース、ラクトースといった二糖類以下の糖を $0\text{ g}$ 以上溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいざれかの量を溶かし、更に水酸化カリウムを水溶液全体に対し、 $5\%$ 以下となるように溶解する前記、請求項1記載の、エフロレッセンス溶剤の製造方法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0002】

【従来の技術】これまで、コンクリートやモルタル等のセメント製品等の表面に発生したエフロレッセンスは、

少なくとも酸性を呈する固体、液体、溶液、若しくは気体を用いて溶解除去する方法と、紙やすり、グラインダー等による物理的除去作業方法の二通りの除去方法があった。また、各種混和剤(材)の混入や表面処理剤の塗布により、エフロレッセンスの発生を未然に防止するという方法もあった。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、酸性溶液以外の物質で、エフロレッセンスを溶解することと、従来までのよう、アルカリ性のセメント製品等の表面素地を傷めてしまうことがないように配慮している。このため、本発明品はアルカリ性水溶液となっている。エチレンジアミン四酢酸とホウ酸は酸性物質であるので、先ず前者を水に溶かし、この溶液がアルカリ性を呈するまでアンモニアガス、液体アンモニア、またはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、次に後者を溶解させ、同様に溶液全体がアルカリ性を示すようになるまでアンモニアガス、液体アンモニア、またはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加える。なお、ホウ酸については、アルカリ性物質としてアンモニア分を添加することなく、ホウ酸アンモニウムを代用してもよい。そして、これらにホウ酸をアンモニア成分でアルカリ性化したものまたはホウ酸アンモニウムがエフロレッセンスの主成分の炭酸カルシウムを溶解する役割をする場合の溶解速度促進剤として、シクロデキストリンまたは二糖類以下の糖を添加し、以上の混合溶液に更に、エフロレッセンス中に比較的多く含有している $\alpha$ -石英を溶解するために、水酸化カリウムを $4\sim 5\%$ を上限として添加したアルカリ性溶液を用いる。ここで、 $\alpha$ -石英を溶解する目的で加える水酸化カリウムの含有濃度を $4\sim 5\%$ でもって上限としているのは、第一に、 $5\%$ 以下であれば毒物及び劇物取締法における医薬用外劇物の対象外として扱えるという点に配慮しているということ、第二に、 $10\%$ 以下であれば、含有する水酸化カリウムによって製品等の素地を傷めることがないということに配慮していることにあるからである。こうして製造したエフロレッセンス溶剤は噴霧器等の容器に移し、エフロレッセンスの発生したセメント製品等の表面全体にまんべんなく散布して、製品等が大きいものであるときには、モップ等で強めに拭き取り、比較的小範囲の発生であれば、ウエスで軽く拭き取る。更に速乾を必要とするならば、メタノールのような安価な低級アルコールで製品等の表面全体を溝らして自然乾燥させればよい。

## 【手続補正書】

【提出日】平成9年6月10日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水に、エチレンジアミン四酢酸、trans-シクロヘキサン-1、2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N, N', N'', N''', N'''-一六酢酸を加え、これにアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を水溶液全体がアルカリ性を呈するようになるまで添加した混合溶液に、ホウ酸アンモニウムを溶解するか、ホウ酸を酸性を呈するようになるまで溶解して再び水溶液全体がアルカリ性を呈するようになるまでアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、かつホウ酸アンモニウムまたはホウ酸カリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウムといったホウ酸のアルカリ金属塩によるエフロレッセンスの主成分炭酸カルシウムの溶解速度促進剤としてシクロデキストリンまたはスクロース、グルコース、フルクトース、ラクトースのような二糖類以下の糖を添加し、更に、エフロレッセンス成分の一つであるα-石英を溶解する目的で、水酸化カリウムを含有させたエフロレッセンス溶剤。

【請求項2】前記、請求項1記載の、エフロレッセンス溶剤を500cm<sup>3</sup>作るにあたり、水を0cm<sup>3</sup>以上500cm<sup>3</sup>未満の量だけ用意し、エチレンジアミン四酢酸、trans-シクロヘキサン-1、2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N, N', N'', N''', N'''-一六酢酸を0gを超えて、水溶液全体をアルカリ性にした時の、溶解時の液温における飽和量をあらかじめ推定し、これ以下の量を加え、アンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、酸化ナトリウムまたはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を水溶液全体がアルカリ性を呈するようになるまで添加し、次にホウ酸アンモニウムまたはホウ酸のアルカリ金属塩を0gを超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶解するか、或いはホウ酸を0gを超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶解してホウ酸により酸性化した水溶液全体を再びアルカリ性を呈するようになるまでアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、またはアンモニアを含有

した水溶性のアルカリ性溶液を加え、かつシクロデキストリンまたはスクロース、グルコース、フルクトース、ラクトースのような二糖類以下の糖を0g以上溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶かし、更に水酸化カリウムを、水酸化カリウムとして、または水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム合計として、水溶液全体に対し5%以下となるように調整して溶解を必要とする場合はその適する量を溶解する、前記、請求項1記載の、エフロレッセンス溶剤の製造方法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンクリートまたはモルタルなどのアルカリ性のコンクリート製品製造、土木工事、建築工事、内外壁等補修作業、美装並びに内外装工事、或いは、内外壁洗浄作業において、それらの製品等の表面に発生したエフロレッセンス（即ち、白華、ぶち、はなたれ）を溶解して、除去する際に使用するものである。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0002】

【従来の技術】これまで、コンクリートやモルタルなどのコンクリート製品等の表面に発生したエフロレッセンスは、少なくとも酸性を呈する固体、液体、溶液、または気体を用いて溶解除去する方法と、サンドペーパー、ワイヤーブラシ、グラインダー等による物理的除去作業方法の二通りの除去方法があった。また、各種混和剤（材）の混入や表面処理剤の塗布により、エフロレッセンスの発生を未然に防止するという方法もあった。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0003】しかし、少なくとも酸性を呈する物質やそれらを含有した酸性溶液では、明らかに中和反応を起こしてアルカリ性物質であるコンクリート製品を侵食することは、小学校高学年でも知り得る自然原理である。更に述べると、酸性を呈する物質やそれらを含有した酸性溶液では、炭酸カルシウムを主成分としたエフロレッセンスとアルカリ性物質であるコンクリート製品とを比較した場合、溶かす必要のあるエフロレッセンスよりもむ

しろ、コンクリート製品の方を強く侵すという既成事実があることをあらかじめ念頭に置いておく必要がある。これは、炭酸カルシウムが水に対し難溶であるため、それ単独の液性としては中性を示し、これが大方の主成分であるから、酸性品としては、自己とより反応しやすい物質を多く含んだ方と強く反応を起こす傾向にあるからである。つまり、当然に酸性のものは、中性を示すものよりもどちらかというと逆性の差がはっきりしているアルカリ性のものとよく反応するという訳である。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0005】また、物理的除去作業方法では、エフロレッセンス溶剤を利用した化学的除去方法よりも肉体的疲労を与えることがしばしばで、サンドペーパーによる場合には思いのほか労力を費やし、ワイヤーブラシおよびグラインダーによる場合には、凹凸の激しいコンクリートやモルタル面では却って誤って素地の一部を削り取ってしまうということにもつながり兼ねないというのが実情であった。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】よって、従来の発明では、酸性のエフロレッセンス溶剤を利用してすることで、アルカリ性のコンクリート製品等の素地を容易に傷めることのみにとどまらず、その製品等が固有に有する強度、耐塩害性、耐候性、耐凍結融解性等の諸性質をも著しく消失、または減退させる最大の要因となってきた、という問題点があった。また、コンクリート製品等を激しく侵すフッ化水素を含有した酸性のエフロレッセンス溶剤を用いていない、という点で、エフロレッセンスの一成分α-石英を十分に溶解しきれていないために、エフロレッセンスという名のコンクリート製品等の表面に発生した白い流れ模様を完全に除去しきれていなかったという問題点も同時にあった。

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0008】また、サンドペーパーやワイヤーブラシ、グラインダー等によるエフロレッセンスの物理的除去作業では、エフロレッセンスが蜘蛛の巣のようにコンクリート製品等の表面に四方八方に発生したような場合に

は、大変な労力の消費による人材雇用側の従業員に対する待遇面での苦悩や、却って製品表面に砂目地を露出させてしまい、本来エフロレッセンスを除去する最大の目的である外観の復元を著しく損なうという問題点もあった。

## 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0009】更には、エフロレッセンスの発生防止方法を利用した場合でも、問題のエフロレッセンスは時として防ぎきれずにコンクリート製品等の表面に発生してくることもしばしばであるという問題点があった。

## 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0010】したがって、本発明の目的は、第一に、コンクリート製品等と同じか或いはそれよりも弱いアルカリ性を有することで、コンクリート製品等の素地を傷めることなく、また製品等が固有に有する強度、耐塩害性、耐候性、耐凍結融解性等の諸性質を消失若しくは減退させることのないエフロレッセンス溶剤を提供すること、第二に、フッ化水素を含有しない酸では溶解することができなかった、エフロレッセンスの一成分α-石英を溶解することのできる、水酸化カリウムを含んだエフロレッセンス溶剤を提供すること、第三に、アルカリ性のエフロレッセンス溶剤による化学的除去方法に委ねることで、作業員の労力の低減化、強引な摩擦を与えない溶剤自体では砂目地を露出させることのない外観復元の忠実性を提供すること、第四に、エフロレッセンスの発生防止方法を利用した場合でも防ぎきれずにコンクリート製品等の表面にしばしば発生してくるエフロレッセンスを、防止剤との間での副反応を何ら生じることなく完全に溶解できる能力を発揮するエフロレッセンス溶剤を提供することにある。

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0011】

【課題を解決するための手段】特に、アルカリ性のコンクリート製品の表面に発生したエフロレッセンスは、酸のように製品の素地を傷めてしまうことがないように、酸性を示すエチレンジアミン四酢酸、*t r a n s*-シクロヘキサン-1, 2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N,

N', N'', N''', N'''一六酢酸とホウ酸を、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、または、水酸化ナトリウム成分でアルカリ性化し、また、エチレンジアミン四酢酸、trans-シクロヘキサン-1, 2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N, N'。  
N', N'', N''', N'''一六酢酸には寄与しないが、ホウ酸アンモニウムまたはホウ酸をアンモニアによりアルカリ性化したもの若しくはホウ酸のアルカリ金属塩には、これらによるエフロレッセンスの主成分の炭酸カルシウムを溶解する速度を促進させる助剤として、シクロデキストリンまたは二糖類以下の糖を添加し、以上の混合溶液に、エフロレッセンス中に比較的多く含有しているα-石英を溶解するために、水酸化カリウムを、水酸化カリウム単独として、または水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム合計として、混合溶液全体に対し5%以下として添加したアルカリ性溶液をハケ、ウエス等で塗布、または噴霧器等で散布、吹き付けをすることにより、即時または5分間放置の結果、吸収溶解される。その後、ウエス等の布地でこれを軽く拭き取るか、或いは、もっと労力を軽減するものとして、モップ等で拭き取ってもよい。更なる速乾を要求するならば、低級アルコールを散布し、放置して自然乾燥させる。

## 【手続補正1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、酸性溶液以外の物質で、エフロレッセンスを溶解することと、従来までのように、アルカリ性のコンクリート製品等の表面素地を傷めてしまうことがないように配慮している。このため、本発明品はアルカリ性水溶液となっている。エチレンジアミン四酢酸、trans-シクロヘキサン-1, 2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N, N', N''。  
N', N'', N''', N'''一六酢酸とホウ酸は酸性物質であるので、先ず前者を水に溶かし、この溶液がアルカリ性を呈するまでアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、次に後者即ちホウ酸を溶解させ、同様に溶液全体がアルカリ性を示すようになるまでアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加える。なお、ホウ酸については、アルカリ性物質としてアンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウムまたは水酸化ナトリウム分を添加することなく、ホウ酸アンモニウムまたはホウ酸のアルカリ金属塩を代用してもよ

い。そして、これらにホウ酸のアンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウムまたは水酸化ナトリウム成分でアルカリ性化したもの、或いはホウ酸アンモニウムまたはホウ酸のアルカリ金属塩がエフロレッセンスの主成分の炭酸カルシウムを溶解する役割をする場合の溶解速度促進剤として、シクロデキストリンまたは二糖類以下の糖を添加し、以上の混合溶液に更に、エフロレッセンス中に比較的多く含有しているα-石英を溶解するために、水酸化カリウムを、水酸化カリウムとして、または水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム合計として、混合溶液全体に対し5%以下となるように調整して添加したアルカリ性溶液を用いる。ここで、α-石英を溶解する目的で加える水酸化カリウム単独の、または水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム合計の含有濃度を5%以下としているのは、第一に、5%以下であれば毒物及び劇物取締法における医薬用外劇物の対象外として扱えるという点に配慮しているということ、第二に、10%以下であれば、含有する水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムによって製品等の素地を傷めることがないということに配慮していることにあるからである。こうして製造したエフロレッセンス溶剤は噴霧器等の容器に移し、エフロレッセンスの発生したコンクリート製品等の表面全体にまんべんなく散布して、コンクリート製品等が大きいものであるときには、モップ等で強めに拭き取り、比較的小範囲の発生であれば、ウエスで軽く拭き取る。更に速乾を必要とするならば、メタノールのような安価な低級アルコールでコンクリート製品等の表面全体を濡らして自然乾燥させればよい。

## 【手続補正1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0013】

【実施例】本発明のエフロレッセンス溶剤を500cm<sup>3</sup>作るにあたり、この時には、水400cm<sup>3</sup>に、9.5%エチレンジアミン四酢酸を36.5g溶解し、これに、10%アンモニア水を6cm<sup>3</sup>添加し、次に9.5%ホウ酸を26g溶解し、再び10%アンモニア水を2cm<sup>3</sup>加え、かつスクロース即ち砂糖を47g溶かしたものに、更に8.5%水酸化カリウムを23.5g溶解した。前記エフロレッセンス溶剤を、北海道の日高自動車道のバイパス躯体部の壁面に発生したエフロレッセンスに対して実験を実施、本発明のエフロレッセンス溶剤をウエスに染み込ませ、発生部分を軽く拭き取り、自然乾燥させた後、コンクリート表面に砂目地を露出することなく、確実にエフロレッセンスを溶解除去できることを目視により確認した。

## 【手続補正1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【発明の効果】エフロレッセンスの成分は、①炭酸カルシウム、②硫酸ナトリウム、③炭酸ナトリウム、④ $\alpha$ -石英、の4種類の無機化合物から構成されている。このうち、②および③については水溶液であれば、酸性・アルカリ性を問わず容易に溶解する成分である。したがって、本発明が最も主力を注いでいるのは、残りの①炭酸カルシウムと④ $\alpha$ -石英をも余すことなく、より速く、より多くの量をすべて完全溶解する性質を確保している点にある。①の炭酸カルシウムは、これまで水に対しては難溶であり、酸には化学反応を起こして化学溶解やすく、塩基においては融解苛性アルカリという非水溶媒やキレート剤含有物以外には溶解するものとしては考えられなかった。本発明の構成成分であるエチレンジアミン四酢酸、trans-シクロヘキサン-1,2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N', N'', N''', N'''-六酢酸もキレート剤の一種ではあるが、これらをアンモニア性または水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのいずれかによるアルカリ水溶液としたものでは製品等のエフロレッセンスは十分には溶解しきれないという問題点があり、そこで工夫を凝らしたのは、ホウ酸アンモニウムおよびホウ酸のアルカリ金属塩がアルカリ性水溶液の状態にあっても①の炭酸カルシウムを溶解する能力が明らかに水よりも優れていることを発見し、これを更に執拗に着目追究した結果、シクロデキストリンや二糖類以下の糖を添加することでホウ酸アンモニウムまたはホウ酸のアルカリ金属塩による炭酸カルシウムの溶解速度を飛躍的に促進できることが分かり、これらをエチレンジアミン四酢酸、trans-シクロヘキサン-1,2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N', N'', N''', N'''-六酢酸のアンモニア性または、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムによるアルカリ水溶液に加え、また、④の $\alpha$ -石英を溶解する目的で水酸化カリウムを、水酸化カリウムとして、または水酸化カリウムおよび水酸化ナ

トリウム合計として、水溶液全体に対し、5%以下となるように調整することで、製品等のエフロレッセンスを完全に溶解する本発明品を構成している。本発明品は、アルカリ性のセメントの主成分である酸化カルシウムに対しては、水だけが反応して、水和生成物である水酸化カルシウムとなり、これは溶解しにくい。エフロレッセンスでは、この水酸化カルシウムの状態で②～④の化合物と共にコンクリートの内部から滲み出てくるが、結果として、水酸化カルシウムは空気中の二酸化炭素と完全に反応してしまい、炭酸カルシウムという形だけでエフロレッセンスを構成し続ける、ということになる。このことからコンクリートの素地（水酸化カルシウム、および未反応の酸化カルシウムが主成分）を傷めずに、炭酸カルシウムという形になって初めて溶解する本発明品は、素地を自然原理に基づき必ず傷めることができ明らかな酸性溶液では成し得なかつた進歩と成果を獲得できたといえる。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】したがって、本発明により得られた効果は、第一に、コンクリート製品と同じか、或いはそれよりも弱いアルカリ性を有することで、コンクリート製品等の素地を傷めることなく、また製品等が固有に有する強度、耐塩害性、耐候性、耐凍結融解性等の諸性質を消失または減退させることがないということ、第二に、フッ化水素を含有しない酸では溶解することができなかつた、エフロレッセンスの一成分 $\alpha$ -石英をも溶解することができるということ、第三に、本発明品による化学的除去方法に委ねることで、作業員の労力を低減でき、強引な摩擦を与えないければ溶剤自体では砂目地を露出させることのない外観復元の忠実性があるということ、第四に、エフロレッセンスの発生防止方法を利用した場合でも防ぎきれずにコンクリート製品等の表面にしばしば発生してくるエフロレッセンスを、防止剤との間での副反応を何ら生じることなく完全に溶解できる能力を発揮することができるということ、である。

【手続補正書】

【提出日】平成9年7月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】水に、エチレンジアミン四酢酸、trans-シクロヘキサン-1,2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N', N'', N''', N'''-六酢酸を加え、これにアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を水溶液全体

がアルカリ性を呈するようになるまで添加した混合溶液に、ホウ酸アンモニウム、またはホウ酸カリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウムといったホウ酸のアルカリ金属塩を溶解するか、或いはホウ酸を酸性を呈するようになるまで溶解して再び水溶液全体がアルカリ性を呈するようになるまでアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、かつホウ酸アンモニウム、またはホウ酸カリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウムといったホウ酸のアルカリ金属塩によるエフロレッセンスの主成分炭酸カルシウムの溶解速度促進剤としてシクロデキストリン、またはスクロース、グルコース、フルクトース、ラクトースといった二糖類以下の単糖分子をもつ糖を添加し、更に、エフロレッセンス成分の一つである $\alpha$ -石英を溶解する目的で、水酸化カリウムを含有させたエフロレッセンス溶剤。

【請求項2】前記、請求項1記載の、エフロレッセンス溶剤を500cm<sup>3</sup>作るにあたり、水を0cm<sup>3</sup>以上500cm<sup>3</sup>未満の量だけ用意し、エチレンジアミン四酢酸、trans-シクロヘキサン-1、2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N、N、N'、N''、N'''、N''''-六酢酸を0gを超えて、水溶液全体をアルカリ性にし

た時の、溶解時の液温における飽和量をあらかじめ推定し、これ以下の量を加え、アンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を水溶液全体がアルカリ性を呈するようになるまで添加し、次にホウ酸アンモニウム、またはホウ酸のアルカリ金属塩を0gを超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶解するか、成いはホウ酸を0gを超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶解してホウ酸により酸性化した水溶液全体を再びアルカリ性を呈するようになるまでアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、かつシクロデキストリン、またはスクロース、グルコース、フルクトース、ラクトースといった二糖類以下の単糖分子をもつ糖を0g以上溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶かし、更に水酸化カリウムを、水酸化カリウムとして、または水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム合計として、水溶液全体に対し、5%以下となるように調整して溶解を必要とする場合はその適する量を溶解する、前記、請求項1記載の、エフロレッセンス溶剤の製造方法。

## 【手続補正書】

【提出日】平成9年7月28日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水、またはケイ酸カリウム水溶液、ケイ酸ナトリウム水溶液といったケイ酸のアルカリ金属塩の粘性水溶液に、エチレンジアミン四酢酸、trans-シクロヘキサン-1、2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N、N、N'、N''、N'''、N''''-六酢酸を加え、これにアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、或いはケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウムといったケイ酸のアルカリ金属塩、またはメチルアミン、エチレンジアミン、トリプチルアミンなどのアミン類、若しくはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を水溶液全体がアルカリ性を呈するようになるまで添加した混合溶液に、ホウ酸アンモニウム、またはホウ酸カリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウムといったホウ酸のアルカリ金属塩を溶解するか、或いはホウ酸を酸性を呈する

ようになるまで溶解して再び水溶液全体がアルカリ性を呈するようになるまでアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、またはメチルアミン、エチレンジアミン、トリプチルアミンなどのアミン類、若しくはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、かつホウ酸アンモニウム、ホウ酸アルキルアミン、またはホウ酸カリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウムといったホウ酸のアルカリ金属塩によるエフロレッセンスの主成分炭酸カルシウムの溶解速度促進剤としてシクロデキストリン、またはスクロース、グルコース、フルクトース、ラクトースといった二糖類以下の単糖分子をもつ糖を添加し、更に、エフロレッセンス成分の一つである $\alpha$ -石英を溶解する目的で、水酸化カリウム、またはメタケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸リチウムといったケイ酸のアルカリ金属塩、若しくはメチルアミン、エチレンジアミン、トリプチルアミンなどのアミン類を含有させたエフロレッセンス溶剤。

【請求項2】前記、請求項1記載の、エフロレッセンス溶剤を500cm<sup>3</sup>作るにあたり、水、またはケイ酸カリウム水溶液、ケイ酸ナトリウム水溶液といったケイ酸のアルカリ金属塩の粘性水溶液を0cm<sup>3</sup>以上500cm<sup>3</sup>未満の量だけ用意して、ケイ酸のアルカリ金属塩の

粘性水溶液である場合にはこれを加熱して粘性をなくすようにし、これにエチレンジアミン四酢酸、*trans*-シクロヘキサン-1, 2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N, N', N'', N''', N'''-六酢酸を0gを超えて、水溶液全体をアルカリ性にした時の、溶解時の液温における飽和量をあらかじめ推定して、これ以下の量を加え、アンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、或いはケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウムといったケイ酸のアルカリ金属塩、またはメチルアミン、エチレンジアミン、トリプチルアミンなどのアミン類、若しくはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を水溶液全体がアルカリ性を呈するようになるまで添加し、次にホウ酸アンモニウム、またはホウ酸のアルカリ金属塩を0gを超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶解するか、或いはホウ酸を0gを超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶解してホウ酸により酸性化した水溶液全体を再びアルカリ性を呈するようになるまでアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムまたはメチルアミン、エチレンジアミン、トリプチルアミンなどのアミン類、若しくはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、かつシクロデキストリン、またはスクロース、グルコース、フルクトース、ラクトースといった二糖類以下の单糖分子をもつ糖を0g以上溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶かし、更に水酸化カリウムを、水酸化カリウムとして、または水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム合計として、水溶液全体に対し、5%以下となるように調整して溶解を必要とする場合にはその適する量を溶解するか、またはメチルアミン、エチレンジアミン、トリプチルアミンなどのアミン類を0cm<sup>3</sup>以上500cm<sup>3</sup>未満の量で加えるか、若しくはメタケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸リチウムといったケイ酸のアルカリ金属塩を0gを超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶解する、前記、請求項1記載の、エフロレッセンス溶剤の製造方法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0011】

【課題を解決するための手段】特に、アルカリ性のコンクリート製品の表面に発生したエフロレッセンスは、酸のように製品の素地を傷めてしまうことがないように、酸性を示すエチレンジアミン四酢酸、*trans*-シクロヘキサン-1, 2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリ

アミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N, N', N'', N''', N'''-六酢酸とホウ酸を、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、メチルアミン、エチレンジアミン、トリプチルアミンなどのアミン類、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウムまたはケイ酸リチウム成分でアルカリ性化し、また、エチレンジアミン四酢酸、*trans*-シクロヘキサン-1, 2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N, N', N'', N''', N'''-六酢酸には寄与しないが、ホウ酸アンモニウムまたはホウ酸をアンモニア或いはアミン類によりアルカリ性化したもの若しくはホウ酸のアルカリ金属塩には、これらによるエフロレッセンスの主成分の炭酸カルシウムを溶解する速度を促進させる助剤として、シクロデキストリンまたは二糖類以下の单糖分子をもつ糖を添加し、以上の混合溶液に、エフロレッセンス中に比較的多く含有しているα-石英を溶解するために、水酸化カリウムを、水酸化カリウム単独として、または水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム合計として、混合溶液全体に対し5%以下として添加した、またはメチルアミン、エチレンジアミン、トリプチルアミンなどのアミン類を0cm<sup>3</sup>以上500cm<sup>3</sup>未満の量で加えた、若しくはケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウムといったケイ酸のアルカリ金属塩を0gを超えて溶解時の液温における飽和量以下の範囲でいずれかの量を溶解したアルカリ性溶液をハケ、ウエス等で塗布、または噴霧器等で散布、吹き付けをすることにより、即時または5分間放置の結果、吸収溶解される。その後、ウエス等の布地またはナイロンたわし等の不織布でこれを軽く拭き取るか、或いは、ウエスまたはナイロンたわしに直にこのアルカリ性溶液を染み込ませて擦りながら拭き取ってもよい。もっと労力を軽減するものとして、モップ、デッキブラシ等で擦るようにして拭き取ってもよい。更なる速乾を要求するならば、低級アルコールを散布し、放置して自然乾燥させる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、酸性溶液以外の物質で、エフロレッセンスを溶解することと、従来までのよう、アルカリ性のコンクリート製品等の表面素地を傷めてしまうことがないように配慮している。このため、本発明品はアルカリ性水溶液となっている。ケイ酸のアルカリ金属塩の粘性水溶液を本発明品の製造時に加える場合には、常温では他の物質を溶かしにくいので、あらかじめ、加熱しておくことにより、粘性を少なくして他の物質との親和性を潤滑にする必要がある。エチレンジ

アミン四酢酸、*trans*-シクロヘキサン-1, 2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N, N', N", N"', N'''-六酢酸とホウ酸は酸性物質であるので、先ず前者を水に溶かし、この溶液がアルカリ性を呈するまでアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム、または、メチルアミン、エチレンジアミン、トリブチルアミンなどのアミン類、若しくはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加え、次に後者即ちホウ酸を溶解させ、同様に溶液全体がアルカリ性を示すようになるまでアンモニアガス、液体アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、または、メチルアミン、エチレンジアミン、トリブチルアミンなどのアミン類、若しくはアンモニアを含有した水溶性のアルカリ性溶液を加える。なお、ホウ酸については、アルカリ性物質としてアミン類、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化リチウムまたは水酸化ナトリウム分を添加することなく、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸アルキルアミンまたはホウ酸のアルカリ金属塩を代用してもよい。そして、これらにホウ酸をアンモニア、アルキルアミン、水酸化カリウム、水酸化リチウムまたは水酸化ナトリウム成分でアルカリ性化したもの、或いはホウ酸アンモニウム、ホウ酸アルキルアミンまたはホウ酸のアルカリ金属塩がエフロレッセンスの主成分の炭酸カルシウムを溶解する役割をする場合の溶解促進剤として、シクロデキストリンまたは二糖類以下の单糖分子をもつ糖を添加し、以上の混合溶液に更に、エフロレッセンス中に比較的多く含有しているα-石英を溶解するために、水酸化カリウムを、水酸化カリウムとして、または水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム合計として、混合溶液全体に対し、5%以下となるように調整して添加したアルカリ性溶液を用いる。ここで、α-石英を溶解する目的で加える水酸化カリウム単独の、または水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム合計の含有濃度を5%以下としているのは、第一に、5%以下であれば毒物及び劇物取締法における医薬用外劇物の対象外として扱えるという点に配慮しているということ、第二に、10%以下であれば、含有する水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムによって製品等の素地を傷めることがないということに配慮していることにあるからである。こうして製造したエフロレッセンス溶剤は噴霧器等の容器に移し、エフロレッセンスの発生したコンクリート製品等の表面全体にまんべんなく散布して、コンクリート製品等が大きいものであるときには、モップ、デッキブラシ等で強めに擦るようにして拭き取り、比較的小範囲の発生であれば、ウエスで軽く拭き取る。更に速乾を必要とするならば、メタノールのような安価な低級アルコールでコンクリート製品等の表面全体を濡らして自然乾燥させればよい。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【発明の効果】エフロレッセンスの成分は、①炭酸カルシウム、②硫酸ナトリウム、③炭酸ナトリウム、④α-石英、の4種類の無機化合物から構成されている。このうち、②および③については水溶液であれば、酸性・アルカリ性を問わず容易に溶解する成分である。したがって、本発明が最も主力を注いでいるのは、残りの①炭酸カルシウムと④α-石英をも余すことなく、より速く、より多くの量をすべて完全溶解する性質を確保している点にある。①の炭酸カルシウムは、これまで水に対しては難溶であり、酸には化学反応を起こして化学溶解しやすく、塩基においては融解苛性アルカリという非水溶媒やキレート剤含有物以外には溶解するものとしては考えられなかった。本発明の構成成分であるエチレンジアミン四酢酸、*trans*-シクロヘキサン-1, 2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N, N', N", N"', N'''-六酢酸もキレート剤の一種ではあるが、これらをアンモニア性、アミン性または水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのいずれかによるアルカリ水溶液としたものでは製品等のエフロレッセンスは十分には溶解しきれないという問題点があり、そこで工夫を凝らしたのは、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸アルキルアミンおよびホウ酸のアルカリ金属塩がアルカリ性水溶液の状態にあっても①の炭酸カルシウムを溶解する能力が明らかに水よりも優れていることを発見し、これを更に執拗に着目追求した結果、シクロデキストリンや二糖類以下の单糖分子をもつ糖を添加することでホウ酸アンモニウム、ホウ酸アルキルアミンまたはホウ酸のアルカリ金属塩による炭酸カルシウムの溶解速度を飛躍的に促進できことが分り、これらをエチレンジアミン四酢酸、*trans*-シクロヘキサン-1, 2-ジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸またはトリエチレンテトラミン-N, N, N', N", N"', N'''-六酢酸のアンモニア性、アミン性または、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムによるアルカリ水溶液に加え、また、④のα-石英を溶解する目的で、水酸化カリウムを、水酸化カリウムとして、または水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム合計として、水溶液全体に対し、5%以下となるように調整することで、或いはケイ酸のアルカリ金属塩若しくはアミン類を更に添加することで、製品等のエフロレッセンスを完全に溶解する本発明品を構成している。特に、ケイ酸のアルカリ金属塩またはアミン類は、これら单独においても④のα-石英を常温においても水酸化カリウム以上によく溶か

す性質のあることを発見したため、本発明の構成成分としている。本発明品は、アルカリ性のセメントの主成分である酸化カルシウムに対しては、水だけが反応して、水和生成物でもある水酸化カルシウムとなり、これは溶解しにくい。エフロレッセンスでは、この水酸化カルシウムの状態で②～④の化合物と共にコンクリートの内部から滲み出てくるが、結果として、水酸化カルシウムは空気中の二酸化炭素と完全に反応してしまい、炭酸カル

シウムという形だけでエフロレッセンスを構成し続ける、ということになる。このことから、コンクリートの素地（水酸化カルシウム、および未反応の酸化カルシウムが主成分）を傷めずに、炭酸カルシウムという形になって初めて溶解する本発明品は、素地を自然原理に基づき必ず傷めることが明らかな酸性溶液では成し得なかつた進歩と成果を獲得できたといえる。